

1 - /

Partial Translation of Japanese Patent Provisional Publication  
No. 53-120674 A2

(19) Japan Patent Office  
(11) Japanese patent provisional publication No. 53-120674  
(43) Date of Publication: October 21, 1978  
(54) Title: PROCESS FOR PURIFYING AN OFF-GAS CONTAINING SULPHUR DIOXIDE  
(21) Patent Application No. 53-36192  
(22) Filing date: March 30, 1978  
(31) P2713992.0 DE  
(32) Priority date: March 30, 1977  
(72) Inventor: PAUL, WOLFGANG, 5170 JUELICH; KASTENING, BERTEL, PROF. DR., 2000 HAMBURG;  
(71) Applicant: KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH GMBH, 5170 JUELICH  
KASTENING, BERTEL, PROF. DR., 2000 HAMBURG  
(74) Representative: Mitsuyoshi EZAKI and other, Patent attorneys

The present invention relates to a method for purification of sulfur dioxide-containing exhaust gas by introducing the sulfur dioxide-containing exhaust gas into an aqueous solution capable of forming sulfite ion.

SO<sub>2</sub>-containing exhaust gas must be purified as sufficient as possible before it is released in the atmosphere because of the toxicity of sulfur dioxide. The mixture thereof with air induces poisoning at the concentration of 0.04%. Therefore, removing sulfur dioxide from exhaust gas has markedly significant meaning. Many methods for gas purification have been known. For example, absorption method, and chemical binding method by a reaction with a carbonate of SO<sub>2</sub>, magnesium chloride, ammonia or citric acid [see the "Chemical Engineering", 1972, Vol.14, pp.80 and "Chemical Engineering", 1973, Vol.2, pp.59] have been known. Alternatively, washing method has also been known, and in which method SO<sub>2</sub> is removed from a washing solution while forming sulfite ion. For carrying out the known methods, additional agents are required for binding sulfur dioxide, and (or) additional steps for regenerating an expensive absorbing agent that has been added or for collecting sulfur compounds obtained during the purification method are required. Also, during washing out sulfur dioxide from the gas, treatment of washing water is required for removing poisonous sulfite ion.

The object of the invention is a method for purification of sulfur dioxide-containing exhaust gas, wherein the steps required for removing the poisonous effects of sulfur dioxide are significantly decreased, and wherein the method comprises

adding an activator that is not required to be collected at all or is required to be collected in a very small amount.

The problem can be solved by blowing oxygen into an aqueous solution according to the present invention, and using an active carbon that has been heated at the temperature of not less than 1000°C and in the reductive or inert atmosphere, as a catalyst, according to the method as mentioned at the beginnings.

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53—120674

⑪Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和53年(1978)10月21日  
B 01 D 53/34 // 1 0.3 13(7) A 11 7305—4A  
B 01 D 53/14 B A F 13(7) B 611 7404—4A 発明の数 2  
B 01 J 21/08 13(9) C 1 6703—4A 審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭二酸化硫黄を含む廃ガスの精製法

⑮特 願 昭53—36192  
⑯出 願 昭53(1978)3月30日  
優先権主張 ⑰1977年3月30日⑱西ドイツ国  
(DE)⑲P2713992.0  
⑳発 明 者 ウォルフガング・フアウル  
ドイツ連邦共和国ユーリツヒ・  
コペルニクス・ストラーセ20  
同 ベルテル・カステニング

ドイツ連邦共和国ハムブルク73  
ロフオデン・ストラーセ21  
㉑出 願 人 ケルンフオルシユングスアンラ  
ーゲ・ユーリツヒ・ゲゼルシャ  
フト・ミト・ベシユレンクテル  
・ハフツング  
ドイツ連邦共和国ユーリツヒ  
(番地無し)  
㉒代 理 人 弁理士 江崎光好 外1名

明 細 書

1 発明の名称 二酸化硫黄を含む廃ガスの精製法  
2 特許請求の範囲

- (1) 二酸化硫黄含有廃ガスを亜硫酸イオン形成性水溶液中に導入せしめて廃ガスを精製するに当り、水性溶液に酸素を導入せしめ、触媒として還元性又は不活性雰囲気中で1000℃以上の温度に於て加熱せしめ、次いで冷却した活性炭を使用することを特徴とする上記二酸化硫黄含有廃ガスの精製法。
- (2) 二酸化硫黄含有廃ガスを亜硫酸イオン形成性水溶液中に導入せしめて廃ガスを精製するに当り、水性溶液に酸素を導入せしめ、触媒として触媒を製造するのに適し、燃料電池中電気化学的に酸素を還元するような物質を使用することを特徴とする上記二酸化硫黄含有廃ガスの精製法。

3 発明の詳細な説明

本発明は二酸化硫黄含有廃ガスを亜硫酸イオン形成性水性溶液中に導入せしめることにより

二酸化硫黄含有廃ガスを精製する方法に係する。

80、含有廃ガスは二酸化硫黄の毒性のために大気中に放出せしめる以前に可能な限り十分に精浄化されなければならない。空気との混合物に於ては既に0.04%の濃度にて中毒現象を惹起す。従つて廃ガスから二酸化硫黄を除去することは著るしく重大な意義を有する。ガスの精製のためには幾だしい方法が知られている。例えば吸収法及び80、の炭酸塩、濃化マグネシウム、アンモニア又はくえん酸との反応による化学的結合法(“ケミカルエンジニヤリング” 1972、14巻、80頁並びに“ケミカルエンジニヤリング” 1973、2巻、59頁参照)が知られている。又洗滌法も知られているが、この際は80、は亜硫酸イオンの形成のもとに洗滌液から取出される。公知の方法を実施するためには二酸化硫黄の結合のために更に薬品を必要とし及び(又は)添加する高価な吸収剤を再生せしめ又は精製法に照して得られる硫黄化合物を回収するために更に方法行程を必要とする。ガ

スから二酸化硫黄を洗出する際にも、同様に性を有する亜硫酸イオンの除去のために洗滌水の処理を必要とする。

本発明の対象は二酸化硫黄の毒性作用を除去するのに必要とする方法行額を大幅に削減し、そして全く回収しないか又は極めて僅少の回収を必要とするに過ぎないような活性剤の添加のもとに行なり二酸化硫黄を含む腐ガスを清浄化する方法にある。

この課題は冒頭に記載した方法に於て、本発明に従つて水性溶液に酸素を吹き込み、そして触媒として1000℃以上の温度に於て還元性又は不活性雰囲気中で灼熱し、次いで冷却した活性炭を使用することによつて解決される。なほこのように処理した活性炭は、水性溶液中に溶解した亜硫酸塩を空気中の吸込みのもとに酸化するために非常に良好に通した表面構造を有することが判明した。この際亜硫酸塩は、同時に亜硫酸塩の酸化のために必要とする量で酸素が還元されるもとに硫酸塩に酸化される。殊に水

素雰囲気中で1000℃程度の温度に於て少なくとも30分間灼熱した活性炭が通ずる。更に良好に通した触媒は少なくとも30分間1100℃で真空中で灼熱し次いで冷却したものである。

本発明の課題は冒頭に記載した技術方法に於て、本発明の発法に従つて、水溶液中に酸素を供給し、触媒として陰極を製造するために通しこれにより燃料電池中電気化学的に酸素を還元するような物質を使用することによつて解決される。このような酸素の電気化学的還元と良好に通しそして亜硫酸塩の酸化を接触する触媒は、外部からの電流の供給なくして酸素及び亜硫酸塩の存在下水性溶液中に、レドックス系酸素/酸素の還元生成物のレドックス電位及びレドックス系亜硫酸塩/亜硫酸塩の還元生成物のレドックス電位の間に存する電気化学的電位を示す。この際、本発明のオーの発法に従つて使用した活性炭と同じ様に、水性溶液中に導入させた酸素の還元のもとに亜硫酸塩が硫酸塩に酸化される。陰極材質としては例えばニッケル、白金、

銀、タングステンブロンズ、ポーフィリン、フタロシアニンが通ずる。"プフアイフアーコンプレックス"なる名称のもとに知られている陰極材質、例えばメービスー(ナリナルアルデヒド)ジフェニルエチレンジアミンも使用することが出来る。これら材質の選択は本質上、場合により更に腐ガスから溶液中に移行する物質の考慮のもとに場合により酸性又はアルカリ性水性溶液との化学的相容性並びに経済的観点から行なり。

下記に本発明方法を例解する。

例

最高0.1mmの粒子の大きさを有する活性炭粉末を真空中1100℃の温度に於て1時間灼熱し、次いで冷却する。このように予備処理した活性炭を、苛性ソーダで所望1:1に調整した水性溶液中に懸垂せしめる。水性溶液中の活性炭の濃度は10重量%である。

水性溶液に二酸化硫黄を含む腐ガスを通じ、同時空気を吹込む。この際腐ガスから二酸化硫

黄の部分が先ず亜硫酸塩の形成のもとに水性溶液中に分離される。触媒としての活性炭により亜硫酸塩は硫酸塩に酸化され、この際活性炭の表面により同時に吹込んだ空気により導入された酸素は、その亜硫酸塩を酸化するために必要とする量が還元される。水性溶液からは精製されたガスが排出される。真空中1100℃で灼熱した活性炭の他に、水素雰囲気中で1100℃に1時間灼熱した活性炭も使用される。水性溶液中10重量%の活性炭粉末の量に於て良好な結果が得られる。

陰極の製造のために通し、燃料電池中で電気的に酸素を還元するような材質よりの触媒も又、同時間に酸素の供給のもとに水溶液中亜硫酸塩の硫酸塩への酸化が通せられる。ニッケル粉末又はラネーニッケル並びに銀粉末又はラネー銀も使用することが出来る。若し更に大きい比表面積を有する活性炭又は腐蝕物質をニッケルを以て被覆したものを使用する場合は、単位容積に対して更に大なる活性を有する触媒表面が得

られる。

代理人 江崎 元 好  
代理人 江崎 元 史